

# 重合実験における図示の試み(2)

第2 技術室化学計測班 佐藤秀左エ門

## 目 的

重合実験を行う時に都合の良い間隔の実験データーを得る上で反応終了予定時間が大まかにわかれば試料採取ポイントを把握出来て便利である。昨年度重合実験における図示の試みとして乳化剤を加えないモノマー(スチレン)の重合を行いその結果おおまかな反応終了時間を求める関係式を得ることが出来た。そして得られた式よりモノマー濃度一定で開始剤(過硫酸カリウム)濃度と反応温度を変化させたときの関係を図で表すことが出来た。そこで今回は乳化剤(ラウリル硫酸ナトリウム)を加えた実験データーの収集を行いモノマー濃度、開始剤濃度について関係を求めてみた。

## 実験方法

実験は前報告同様の重合反応装置で反応容器内にモノマーと乳化剤溶液を投入し、上部の投入器には開始剤水溶液をセットして実験を行う。方法は高純度窒素ガスによる反応容器内等の十分な酸素の除去を行い溶液温度が設定反応温度(50℃)より少し高めになるように温度設定をする。そして開始剤投入時に所定の反応温度になるようにして開始した。重合率は反応容器下部のガラス栓より溶液の一部を採取測定した後、試料乾燥器内で乾燥して測定する蒸発乾燥法で求めた場合と反応液をメタノール液中に採取し沈殿した生成ポリマーをろ過した後乾燥する沈殿乾燥法で求めた場合のデーターがあるがほぼ同一結果になる事が確認されているのでそのまま採用した。

実験条件としてモノマー濃度 ( $M_0=0.05\sim0.5$  [g/ml-water]) と乳化剤濃度 ( $S_0=1.88\sim25$  [g/L-water]) そして開始剤濃度 ( $I_0=0.125\sim6.25$  [g/L-water]) の範囲で得られた重合率曲線より反応終了時間 ( $T_i$ ) と仮定して求めた。ここで  $T_i$  は前報告で記載図のとおり重合率曲線で傾きが安定している初期から中期の実験点を直線近似して延長線上の重合率が1の交点を  $T_i$  (重合が最大速度で到達する時間) として求めた値である。しかし、反応温度の影響についてはデーターが少なく取り上げることは出来なかった。

## 結 果

得られた実験結果を表1、2に表した。表1は  $I_0$  一定で  $M_0$  と  $S_0$  を変化させた時の  $T_i$  である。同様に表2は  $S_0$  一定で  $M_0$  と  $I_0$  を変化させた時の  $T_i$  を記載したものである。そこで始めに表1で  $M_0=0.1$  の行を除いた残り0.05、0.2、0.3、0.5の行での関係を表したのが図1の対数グラフである。図1より各直線の傾きはほとんど同一と判断すると  $T_i$  は  $S_0$  にほぼ-0.6の傾きを持っている。すなわち  $T_i \propto S_0^{-0.6}$  になることが分かった。次に  $M_0$  と  $T_i$  の関係を求めるため図1の各直線が横軸の  $S_0=10$  での切片を求めてみた。その切片  $T_i$  と  $M_0$  の関係を図2で横軸に  $M_0$ 、縦軸  $T_i$  の対数グラフで表したものである。

表1  $I_0=1.25$  [g/L-water]における  $S_0$  [g/L-water] と  $M_0$  [g/ml-water] を変えたときの  $T_i$  [hr]

$S_0$ $M_0$	1.88	2	3.13	6.25	10	12.5	20	25
0.05		1.09		0.56	0.4			
0.1		2.4		0.8				
0.2		3.6		1.52		1	0.8	
0.3		3.95	3.4	1.95		1.4		
0.5	7.6		5.3	3.3		2.5		1.6

表2  $S_0=6.25$  [g/L-water]における  $I_0$  [g/L-water] と  $M_0$  [g/ml-water] を変えたときの  $T_i$  [hr]

$I_0$ $M_0$	0.125	0.25	1.25	2.5	3.75	5
0.1	1.91	1.67	0.8	0.75		
0.2	3.88	2.86	1.52		1.03	1.2

図よりほぼ直線関係が得られている。その傾きはおよそ 0.8 となった。すなわち  $T_i \propto M_0^{0.8}$  であることが分かった。そして更に図3は表2の  $M_0=0.1, 0.2$  における  $I_0$  の変化を横軸に  $I_0$ 、縦軸に  $T_i$  で表したものである。図よりいずれも傾きはおよそ 0.35 になった。すなわち  $T_i \propto I_0^{0.35}$  であることが分かった。これら図1、2、3の結果より  $T_i = A M_0^{0.8} S_0^{0.6} I_0^{0.35}$  で表せる。ここで  $A$  を求めるため表1,2の実験値を式に入力し  $A$  の平均値を求めた。その結果  $A$  は約 19.5 になった。これを基に各  $M_0$  での  $I_0$ 、 $S_0$ 、 $T_i$  の関係を図4で表してみた。ここで図4は  $M_0$  を 0.05、0.2、0.5 と変化させたときの図を横に並べて表してあるので  $I_0$  軸の値は図ごとに別々である。図5は図4の各軸の値を調整して対数に変換した図で平板として表した。又得られた式を計算し表1、2と比較するとおおまかに一致していることが確認できたので今後行う実験での参考になると思われる。

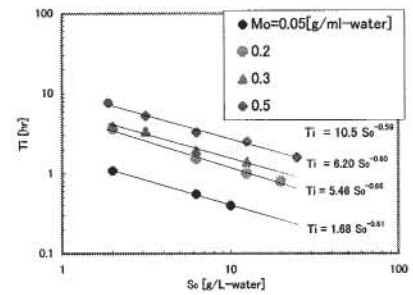


図1 各  $M_0$  における  $S_0$  と  $T_i$  の関係

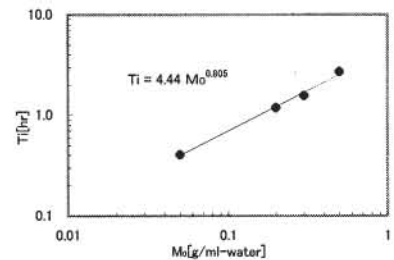


図2  $S_0=10$  [g/L-water]における  $M_0$  と  $T_i$  の関係

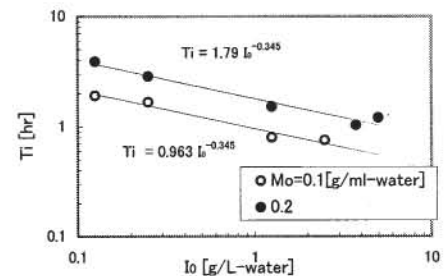


図3  $I_0$  と  $T_i$  の関係

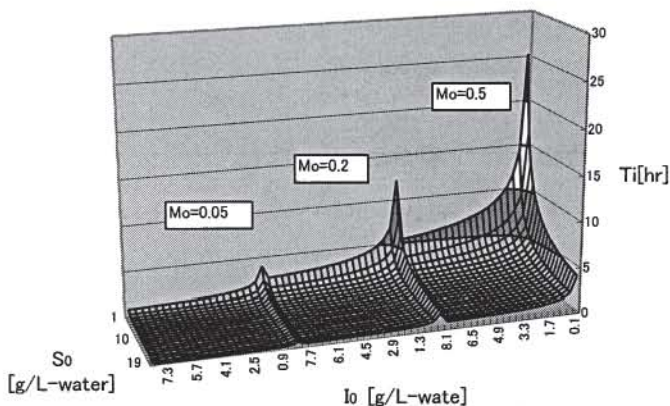


図4 各  $M_0$  における  $T_i$  と  $I_0$ 、 $S_0$  の関係

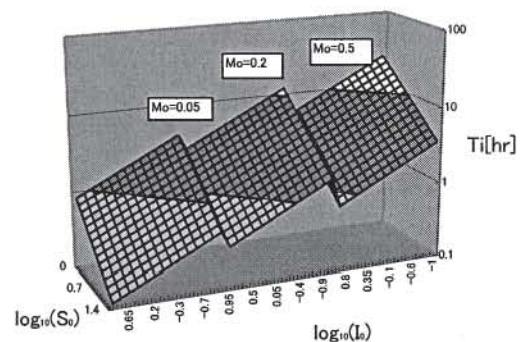


図5 各  $M_0$  における  $T_i$  と  $I_0$ 、 $S_0$  の関係